

DEUTSCHES PATENTAMT

(2) Aktenzeichen: P 32 34 610.7
 (2) Anmeldetag: 16. 9.82
 (3) Offenlegungstag: 22. 3.84

C 07 C 43/17 C 07 C 69/18 A 01 N 37/02 A 01 N 31/14 A 01 N 33/18

7 Anmelder:

Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

② Erfinder:

Krüger, Hans-Rudolf, Dipl.-Chem. Dr.; Krähmer, Hansjörg, Dipl.-Biol. Dr., 1000 Berlin, DE

Benzylätherderivate des Glycerins, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen

Die Erfindung betrifft neue Benzylätherderivate des Glycerins der allgemeinen Formel

$$CH_2 - O - Y_1$$

 $CH - O - Y_2$
 $CH_2 - O - Y_3$

in der einer der Substituenten Y die Gruppe der allgemeinen Formel

darstellt und die zwei anderen Substituenten Y gleich oder verschieden sind und jeweils die Gruppe $-(CO)_n - R_3$

bedeuten, worin R₁ Wasserstoff oder einen C₁-C₄-Alkylrest, R₂ einen gegeben nfalls in- oder mehrfach durch C₁-C₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und/oder Halogen und/oder die Nitrogrupp und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, R₃ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylr st und n 0 oder 1 darstellen, Verfahren zur Herstellung dieser Verbin-

dungen sowie diese enthaltende Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen. Die Verbindungen eignen sich insbesondere zur Beeinflussung des vegetativen und generativen Wachstums von Pflanzen, insbesondere bei Leguminosen, vorzugsweise Soja.

PATENTANSPRÜCHE

1. Benzylätherderivate des Glycerins der allgemeinen Formel

$$CH_2 - 0 - Y_1$$
 $CH_2 - 0 - Y_2$
 $CH_2 - 0 - Y_3$

in der einer der Substituenten Y die Gruppe der allgemeinen Formel

darstellt und die zwei anderen Substituenten Y gleich oder verschieden sind und jeweils die Gruppe

$$-(CO)_{n} - R_{3}$$

bedeuten, worin

R₁ Wasserstoff oder einen C₁-C₄-Alkylrest,

- R₂ einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und/oder Halogen und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,
- R_3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest und
- n 0 oder 1 darstellen.
- 2. Benzylätherderivate des Glycerins gemäß Anspruch 1, worin R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl,
 - Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4-Di-phenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Di-

- 2 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Händels-Gesellachaft – Frankturter Bank –, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 bromphenyl, 2,6-Dibromphenyl, 2,4,6-Tribromphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl, 2-Fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl. 4-Methoxyphenyl, 3,4-Dioxymethylphenyl, 2-Phenoxyphenyl, 10 3-Phenoxyphenyl, 2-Nitrophenyl oder 3-Nitrophenyl,

- Wasserstoff, C_1-C_L -Alkyl, vorzugsweise Methyl, Äthyl, Propyl oder Chlormethyl und
- 0 oder 1 darstellen.
- 15 1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin 3.
 - 4. 2,3-Bis-0-methyl-1-0-(2,6-dichlorbenzyl)-glycerin
 - 2,3-Bis-0-acetyl-1-0-(2,6-dichlorbenzyl)-glycerin
 - 6. 1-0-Benzylglycerin
 - 7. 1-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-glycerin
- 25 1-0-(2-Chlorbenzyl)-glycerin
 - 9. 1-0-(2-Methylbenzyl)-glycerin
 - 2-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin
 - 11. 2-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-glycerin
 - 12. 2-0-(2-Chlorbenzyl)-glycerin
- 2-0-(2-Methylbenzyl)-glycerin 13. 35

30

20

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11 Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 0
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Geselischaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

- 14. 1-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-glycerin
- 15. 1,2-Bis-0-(acetyl)-3-0-(2-chlor-6-fluorbenzyl)-glycerin
- 16. 3-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-1,2-bis-0- methyl -glycerin
- 17. Verfahren zur Herstellung von Benzylätherderivaten des Glycerins gemäß den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - A) Verbindungen der allgemeinen Formel

in der einer der Substituenten Y' die Gruppe
-CH - R₂
R₁

und die zwei anderen Substituenten Y' Wasserstoff bedeuten,

a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel R_3 - CO X IV

oder

b) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

oder

c) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

$$R_3 - CO - O - CO - R_3$$
 VI,

gegebenenfalls in Gegenwart von säurebindenden Mitteln und/oder eines Katalysators reagieren läßt oder

B) Verbindungen der allgemeinen Formel

_ /. .

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

in der einer der Substituenten Y" die Gruppe
-CH - R₂
R₄

und die anderen zwei Substituenten Y" paarweise eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe

$$C \stackrel{R_4}{\underset{R_5}{\sim}}$$

bedeuten,

10

15

20

25

30

gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel sowie saurer Katalysatoren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Ammoniumchlorid, Phosphorsäure, Kieselsäure sowie saure Ionentauscherharze bei Temperaturen von O bis 100°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C, hydrolysiert,

worin R_1 , R_2 und R_3 die oben genannte Bedeutung haben und R_4 und R_5 jeweils gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff, einen C_1 - C_{10} -Alkylrest, einen substituierten C_1 - C_{10} -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- C_1 - C_3 -alkylrest, einen C_3 - C_8 -cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen ein- oder mehrfach durch C_1 - C_6 -Alkyl und/oder Halogen und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder R_4 und R_5 zusammen eine Polymethylengruppe - $(CH_2)_m$ - darstellen, C_1 - C_1 - C_2 -Alkow, vorzugsweise ein Chloratom,

18. Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.

und m die ganze Zahl 4 und 5 bedeutet.

und Z ein Halogenatom oder den Rest R₃0S0₂0- darstellen

- 19. Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen gemäß Anspruch 18 in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.
- 20. Mittel gemäß Ansprüchen 18 und 19 zur Beeinflussung des vegetativen und generativen Wachstums von Pflanzen, insbesondere bei Leguminosen, vorzugsweise Soja.
- 21. Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen gemäß Anspruch 18, hergestellt nach Verfahren gemäß Anspruch 17.

Berlin, den 15. September 1982

BENZYLÄTHERDERIVATE DES GLYCERINS, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIESER VERBINDUNGEN SOWIE DIESE ENTHALTENDE
MITTEL MIT WACHSTUMSREGULATORISCHER WIRKUNG FÜR PFLANZEN

Die Erfindung betrifft neue Benzylätherderivate des Glycerins, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen.

Glycerinäther mit biologischer Wirkung sind bisher nicht bekannt geworden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung neuer Wirkstoffe mit vorteilhafter wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Mittel gelöst, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel

$$CH_2 - O - Y_1$$
 $CH - O - Y_2$
 $CH_2 - O - Y_3$

in der einer der Substituenten Y die Gruppe der allgemeinen Formel

darstellt und die zwei anderen Substituenten Y gleich oder verschieden sind und jeweils die Gruppe

$$-(CO)_n - R_3$$

bedeuten, worin

R₁ Wasserstoff oder einen C₁-C₄-Alkylrest,

einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituier- tes Phenoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und/oder Halogen und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen - 7 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsre-jister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handela-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin, Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

- -17.
- 5 Kohlenwasserstoffrest,
 - R_3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest und
 - n 0 oder 1 darstellen.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich überraschenderweise zur Regulierungdes Wachstums von Pflanzen und bereichern durch ihre vielfältigen Wirkungen den Stand der Technik auf diesem Gebiet.
- Da die erfindungsgemäßen Verbindungen sowohl qualitative und quantitative Veränderungen von Pflanzen als auch Veränderungen im Metabolismus der Pflanzen verursachen, sind sie in die Klasse der Pflanzenwachstumsregulatoren einzustufen, die sich durch folgende Anwendungsmöglichkeiten auszeichnen.

Hemmung des vegetativen Wachstums bei holzigen und krautigen Pflanzen zum Beispiel an Straßenrändern, Gleisanlagen u.a., um ein zu üppiges Wachstum zu unterbinden. Wuchshemmung beim Getreide, um das Lagern oder Umknicken zu unterbinden, bei

25 Baumwolle zur Ertragserhöhung.

Beeinflussung der Verzweigung von vegetativen und generativen Organen bei Zier- oder Kulturpflanzen zur Vermehrung des Blütenansatzes oder bei Tabak und Tomate zur Hemmung von Seitentrieben.

Verbesserung der Fruchtqualität, zum Beispiel eine Zuckergehaltssteigerung beim Zuckerrohr, bei Zuckerrüben oder bei Obst, und eine gleichmäßigere Reife des Erntegutes, die zu höheren Erträgen führt.

- 8 -

20

30

35

Erhöhung der Widerstandskraft gegen Streß, so zum Beispiel gegen klimatische Einflüsse, wie Kälte und Trockenheit, aber auch gegen phytotoxische Einflüsse von Chemikalien.

Beeinflussung des Latexflusses bei Gummipflanzen.

Ausbildung parthenokarper Früchte, Pollensterilität und Geschlechtsbeeinflussung sind ebenfalls Anwendungsmöglichkeiten.

Kontrolle der Keimung von Samen oder des Austriebs von Knospen.

Entlaubung oder Beeinflussung des Fruchtfalles zur Ernteerleichterung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Beeinflussung des vegetativen und generativen Wachstums bei einigen Leguminosen, wie zum Beispiel Soja.

Die Aufwandmengen betragen je nach Anwendungsziel im allgemeinen von 0,005 bis 5 kg Wirkstoff/ha, gegebenenfalls können auch höhere Aufwandmengen eingesetzt werden.

Die Anwendungszeit richtet sich nach dem Anwendungsziel und den klimatischen Bedingungen.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine optimale wuchsregulatorische Wirkung insbesondere diejenigen aus, bei denen in der angeführten allgemeinen Formel I) Y_1 und Y_2 jeweils gleich sind und ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest oder eine Alkanoylgruppe mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Acetyl- oder Butyrylgruppe, und Y3 eine Aralkylgruppe der allgemeinen Formel II bedeuten oder) Y_1 und Y_3 jeweils gleich sind und ein Wasserstoffatom, einen 9 -C₁-C₄-Alkylrest oder eine Alkanoylgruppe bis bis zu 5 Kohlen-

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11 Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

stoffatomen, besonders eine Acetyl- oder Butyrylgruppe und Y₂ eine Aralkylgruppe der allgemeinen Formel II b deuten.

- 5 Erfindungsgemäße Verbindungen mit herausragender entsprechender Wirkung sind insbesondere solche, bei denen R₁ Wasserstoff oder C₁-C_L-Alkyl, vorzugsweise Methyl, R₂ Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Dibromphenyl, 10 2,6-Dibromphenyl, 2,4,6-Tribromphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Chlor-6fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2,4-Difluorphenyl,2-M phenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3,4-Dioxymethylphenyl, 2-Phenoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 15 2-Nitrophenyl oder 3-Nitrophenyl,
 - R_{3} Wasserstoff, C_{1} - C_{4} -Alkyl, vorzugsweise Methyl, Äthyl, Propyl oder Chlormethyl und

O oder 1 darstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein. in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können Entblätterungs-, Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Biozide zugesetzt werden. Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 31. 1981, unter dem Titel "List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in weed abstracts" aufgeführt sind. Außerdem können auch nicht phytotoxische Mittel zugesetzt werden, die mit Herbiziden und/oder Wuchsregulatoren eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben können, wie unter anderem Netzmittel, Emulgatoren, Lösungsmittel und ölige Zusätze.

20

. 25

30

35

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen-Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11 Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

Zweckmäßig werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln, angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxyd, D: methylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylen-alkylphenoläther, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 5 bis 95 Gewichtsprozente Wirkstoffe, etwa 95 bis 5 Gewichtsprozente flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozente oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von

11 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufslchtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11 Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10 Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Benkleitzahl 100 400 00 Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00 Berliner Handels-Geseilschaft – Frankfurter Bank –, Berlin, Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

- etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.
- Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A. Spritzpulver

- a) 80 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 15 15 Gewichtsprozent Kaolin
 - 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyltaurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure.
- b) 50 Gewichtsprozent Wirkstoff
 - 40 Gewichtsprozent Tonmineralien
 - 5 Gewichtsprozent Zellpech
- 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläther.
 - c) 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
 - 70 Gewichtsprozent Tonmineralien
 - 5 Gewichtsprozent Zellpech
- 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläthern.
 - d) 5 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 35 80 Gewichtsprozent Tonsil
 - 10 Gewichtsprozent Zellpech
 - 5 Gewichtsprozent oberfläch naktive Stoffe auf der 12 Basis ein s Fettsäurekondensationsproduktes.

Vorstand: Dr. F Dr. Heinz Hann

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkemen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - 0-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Benkleitzahl 100 400
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

Formular-Nr.: 1439-2

B. Emulsionskonzentrat

- 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 40 Gewichtsprozent Xylol
- 35 Gewichtsprozent Dimethylsulfoxid
 - 5 Gewichtsprozent Mischung von Nonylphenylpolyoxyäthylen oder Calciumdodecylbenzossulfonat.

C. Paste

- 45 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 5 Gewichtsprozent Natriumaluminiumsilikat
- 15 Gewichtsprozent Cetylpolyglycoläther mit 8 Mol Äthylenoxid
 - 2 Gewichtsprozent Spindelöl
- 10 Gewichtsprozent Polyäthylenglycol
- 23 Teile Wasser.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zum Beispiel herstellen, indem man

A) Verbindungen der allgemeinen Formel

in der einer der Substituenten Y' die Gruppe

und die zwei anderen Substituenten Y' Wasserstoff bedeuten,

a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

b) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

c) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

$$R_3 - CO - O - CO - R_3$$
 VI.

13 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittel tenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11 Postscheck-Konto: Berlin-Wst 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

- gegebenenfalls in Gegenwart von säurebindenden Mitteln und/oder eines Katalysators reagieren läßt oder
 - B) Verbindungen der allgemeinen Formel

VII

in der einer der Substituenten Y" die Gruppe

und die anderen zwei Substituenten YW paarweise eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe



20 bedeuten,

10

25

30

35

gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel sowie saurer Katalysatoren wie Schwefelsäure, p-Toluol-sulfonsäure, Salzsäure, Ammoniumchlorid, Phosphorsäure, Kieselsäure sowie saure Ionentauscherharze bei Temperaturen von O bis 100°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C, hydrolysiert,

worin R_1 , R_2 und R_3 die oben genannte Bedeutung haben und R_4 und R_5 jeweils gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff, einen C_1 - C_{10} -Alkylrest, einen substituierten C_1 - C_{10} -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- C_1 - C_3 -alkylrest, einen C_3 - C_8 -cyclo-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen ein- oder mehrfach durch C_1 - C_6 -Alkyl und/oder Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Tri-fluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasser-

41.

nular-Nr.: 1489-2

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Geseilschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0081

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 0:
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Geselischaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

stoffrest oder R_4 und R_5 zusammen eine Polymethylengruppe $-(CH_2)_m$ darstellen,

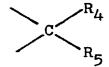
K ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, und Z ein Halogenatom oder den Rest R₃0SO₂O- darstellen und m die ganze Zahl 4 und 5 bedeutet.

Unter den Resten R_4 und R_5 der substituierten Methylengruppe sind zu verstehen Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, n-Pentyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl zum Beispiel Chlormethyl, Brommethyl, Fluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Äthoxymethyl, Trichlormethyl, 4-Chlorphenoxymethyl, Chloräthyl, Bromäthyl, 2-Äthoxyäthyl, 2-Phenoxyäthyl, C_3 - C_8 -cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexy, Aryl- C_1 - C_3 -alkyl, zum Beispiel Benzyl, 2-Phenyläthyl, aromatische Kohlenwasserstoffe zum Beispiel Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Nitrophenyl, 2,4-Dichlorphenyl.

Als Ausgangsmateralien bevorzugte Glycerinderivate VII sind sowohl solche, in denen

1) Y"2 den Rest

und Y"₁ und Y"₃ zusammen jeweils eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe



darstellen.

- 15 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft – Frankfurter Bank –, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

als auch solche, in d nen 2) Y"3 den Rest

und Y"1 und Y"2 zusammen jeweils eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe bedeuten.

Bereits die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel VII können unter Umständen, bedingt durch ihre Hydrolyseempfindlichkeit auf dem Trägermaterial, die beanspruchten Wirkungen der erfindungsgemäßen Verbindungen vortäuschen.

Die Umsetzung der Reaktionspartner erfolgt zwischen 0° und 150° C, im allgemeinen jedoch zwischen Raumtemperatur und Rückflußtemperatur des entsprechenden Reaktionsgemisches. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 72 Stunden.

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen werden die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Geeignete Reaktionsmedien sind gegenüber den Reaktanden inerte Lösungsmittel. Die Wahl der Lösungs- beziehungsweise Suspensionsmittel richtet sich nach dem Einsatz der entsprechenden Alkylbeziehungsweise Acylhalogenide sowie Dialkylsulfate und der angewandten Säureakzeptoren. Als Lösungs- beziehungsweise Suspensionsmittel seien beispielsweise genannt, Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran, und Dioxan, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petroläther, Cyclohexan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol und Xylol, Carbonsäurenitrile, wie Acetonitril und Carbonsäureamide wie Dimethylformamid.

35

5

15

20

25

30

- 16 -

Formular-Nr.: 1439-2

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · 0-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7008 00, Bankle :zahl 100 400 00
Berliner Olsconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5003, Bankleit: ahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

Als Säureakzeptoren eignen sich organische Basen, wie zum Beispiel Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin und Pyridinbasen oder organische Basen, wie Oxide, Hydroxide und Carbonate der Erdalkali- und Alkalimetalle. Flüssige Basen wie Pyridin können gleichzeitig als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Als Katalysatoren für die Verfahrensvariante A sind Onium-Verbindungen geeignet, wie quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumverbindungen sowie Sulfoniumverbindungen.

Ebenfalls geeignet sind Polyglycoläther, insbesondere cyclische, zum Beispiel 18-Krone-6, und tertiäre Amine, wie zum Beispiel Tributylamin. Bevorzugte Verbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen, wie zum Beispiel Benzyltriäthylammoniumchlorid und Tetrabutylammoniumbromid.

Die nach oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch Extraktion. Ein erhöhter Reinheitsgrad kann in der Regel durch säulenchromatographische Aufreinigung durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden.

Tie erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel fast Tarb- und geruchlose Flüssigkeiten dar, die schwerlöslich in Wasser, bedingt löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Petroläther, Hexan, Pentan und Cyclohexan gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylol, Äthern, wie Diäthyläther,

- 17 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11 Postscher-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-302, Bankleitzahl 100 202 00 . 18.

Tetrahydrofuran und Dioxan, Carbonsäurenitrilen wie Acetonitril, Ketonen wie Aceton, Alkoholen wie Methanol und Äthanol, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid und Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid, aber auch farb- und geruchlose kristalline Körper, die schwerlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, mäßig bis gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, Ketonen wie Aceton, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid, Sulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid, Carbonsäurenitrilen, wie Acetonitril, niederen Alkoholen, wie Methanol, Äthanol und Wasser.

Als Lösungsmittel zur Umkristallisation bieten sich insbesondere Wasser, Methanol, Acetonitril und Essigester an.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Benzylätherderivate des Glycerins.

25

30

35

- 18 -

-ormular-Nr.: 1439-2

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannss · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - Q-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 103 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5003, Bankleitzahl 100 7 0 00
Berliner Handels-Gesellschaft – Frankfurter Bank –, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

54 FH IV 5718

Beispiel 1

1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin

14,6 g (0,05 Mol) (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)- (2,6-dichlorbenzyl)-äther werden vorgelegt und unter Rühren mit 55 ml 1,5n Schwefelsäure versetzt. Dann wird 2,5 Stunden bei 90° C gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Darauf wird die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt und das Produkt mit 300 ml Essigester extrahiert. Die Extrakte werden dann noch zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Man erhält farblose Kristalle, die aus Diisopropyläther umkristallisiert und anschließend bei Raumtemperatur/200 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Ausbeute: 9.6 g = 76.4 % der Theorie

Fp.: $62^{\circ} - 64^{\circ} \text{ C}$

DC: Laufmittel: Chloroform/Essigester 3:1

R_f-Wert: 0,34

Analyse: Ber. C 47,83 % H 4,82 % Cl 28,24 %

Gef. C 47,90 % H 4,90 % Cl 28,36 %

- 19 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamenn Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheld · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Hanselsregister: AG Charlottenburg 33 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG; Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Geselischaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

Beispiel 2

2,3-Bis-O-methyl-1-O-(2,6-dichlorbenzyl)-glycerin
10,0 g (0,04 Mol) 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin
0,8 g Benzyltriäthylammoniumchlorid und 25,23 g (0,2 Mol)
Dimethylsulfat werden in 40 ml Methylenchlorid vorgelegt.
Unter intensivem Rühren werden dann 23,4 g (0,585 Mol)
Natriumhydroxid, gelöst in 29 ml Wasser, unter Kühlung
bei ca. 30° C zum vorgelegten Gemisch getropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird noch eine Stunde
unter Rückfluß erwärmt.

Anschließend wird mit 150 ml Wasser verdünnt und zweimal mit je 150 ml Methylenchlorid extrahiert. Die mit Wasser gewaschenen, über Magnesiumsulfat getrockneten und filtrierten Extrakte werden eingeengt und das zurückbleibende Öl bei 40° C unter Ölpumpenvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 10,4 g = 93,2 % der Theorie

n_D²⁰: 1,5175

DC: Laufmittel = Toluol/Essigester 1 : 1

 R_f -Wert = 0,53

Analyse: Ber. C 51,63 % H 5,78 % Cl 25,40 %

Gef. C 51,46 % H 6,10 % Cl 25,45 %

30

5

10

15

20

25

35

- 20 -

ormular-Nr.: 1439-2

Voretand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheld - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00. Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

Beispiel 3

2,3-Bis-0-acetyl-1-0-(2,6-dichlorbenzyl)-glycerin 10,0 g (0,04 Mol) 1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin werden in einem Gemisch aus 40 ml Pyridin und 40 ml Acetanhydrid zuerst eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit 150 ml Toluol versetzt und die Lösung unter Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit weiteren 150 ml Toluol versetzt und wiederum unter Vakuum eingeengt. Das zurückbleibende Öl wird portionsweise mit 300 ml Essigester aufgenommen. Die mit Wasser gewaschenen, über Magnesiumsulfat getrockneten und filtrierten Essigesterextrakte werden eingedampft und das zurückbleibende Öl bis zur Gewichtskonstanz unter Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,5 g = 93,3 % der Theorie

n_D²⁰: 1,5129

Laufmittel: Toluol/Essigester 1 : 1 DC:

 R_{r} -Wert: 0,56

Analyse: Ber. C 50,16 % H 4,81 % Cl 21.16 %

C 50,16 % H 4,81 % Gef. Cl 21,12 %

21 -

5 In analoger Weise lassen sich die weiteren erfindungsgemäßen Verbindungen herstellen.

	Beispiel Name		Physikalische Konstante	
10	4	1-0-Benzylglycerin	n _D ²⁰ :	1,5287
. 15	5	1-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-glycerin	Fp.:	58 - 60° C
	6	1-0-(2-Chlorbenzyl)-glycerin	n _D ²⁰ :	1,5428
	7	1-0-(2-Methylbenzyl)-glycerin	n _D ²⁰ :	1,5302
	8	2-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin	n _D ²⁰ :	1,5570
20	9	2-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-glycerin	Fp.:	89 - 91° C
	10	2-0-(2-Chlorbenzyl)-glycerin	Fp.:	74 - 75° C
25	11	2-0-(2-Methylbenzyl)-glycerin	Fp.:	58 - 60° C
	12	1-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)- -glycerin	Fp.:	54 - 55 ⁰ C
30 .	13	1,2-Bis-0-(acetyl)-3-0-(2-chlor-6-fluorbenzyl)-glycerin	n _D ²⁰ :	1,4947
	14	3-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)- -1,2-bis-0-(methyl)-glycerin	n _D ²⁰ :	1,4930

Als Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel VIL die in der Regel literaturbekannt oder sich nach an sich bekannten 35 Methoden synthetisieren lassen, seien unter anderem folgende genannt: 22 -

Formular-Nr.: 1489-2

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1 Berlin 65 · Postfach 65 03 11 Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5	Name	Physikalische Konstante	
	(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)(2,6-dichlorbenzyl)-äther	n _D ²⁰ : 1,5212	
10	(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)(2,4-dichlorbenzyl)-äther	n _D ²⁰ : 1,5195	
	(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)- -(2-chlorbenzyl)-äther	n _D ²⁰ : 1,5074	
15	(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl)(2-methylbenzyl)-äther	n _D ²⁰ : 1,4987	
	(2-Phenyl-1,3-dioxan-5-yl)-benzyläther	Fp.: 62 - 64° C	
<i>:</i> '0	(2,6-Dichlorbenzyl)-(2-phenyl-1,3-dioxan-5-yl)-äther	Fp.: 85 - 87° C	
	(2,4-Dichlorbenzyl)-(2-phenyl-1,3-dioxan-5-yl)-äther	Fp.: 110 - 111 ⁰ C	
25	(2-Chlorbenzyl)-(2-phenyl-1,3-dioxan- -5-yl)-äther	Fp.: 90 - 92° C	
	(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-(2,2-dimethyl- -1,3-dioxolan-4-yl-methyl)-äther	n _D ²⁰ : 1,4949	
3 C	(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl)-(2,4,6-tribrombenzyl)-äther	Fp.: 57 - 57,5° C	

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen.

35

5 <u>Beispiel 15</u>

Ertragssteigerung bei Soja

Sojabohnen wurden im Gewächshaus im Nachauflaufverfahren mit einer wäßrigen Emulsion der zu prüfenden Verbindungen gespritzt.

Die Aufwandmenge betrug 0,8 kg Wirkstoff/ha. 4 Wochen nach der Spritzung wurde die Anzahl der Blüten und Hülsenansätze im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle ermittelt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bewirkten eine deutliche Steigerung der Blüten- und Hülsenansätze. Die Pflanzen waren darüberhinaus gestaucht und zeichneten sich durch eine intensive dunkelgrüne Färbung aus.

Tabelle

	Erfindungsgemäße Verbindungen	Blüten- und Hülsenansatz in % der Kontrolle	
	1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin	162	
25	1-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-glycerin	136	
	1-0-(2-Methylbenzyl)-glycerin	104	
30	2-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-glycerin	171	ţ
	2-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-glycerin	. 150	

35

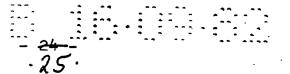
20

- 24 -

mular-Nr.: 1439

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheld - Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwaitzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7008 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft – Frankfurter Bank –, Berlin,
Konto-Nr. 14-382, Bankleitzahl 100 202 00



SCHERING AG

Beispiel 16

Wuchshemmung und Förderung der Verzweigung bei Bohnen

Buschbohnen wurden in Erde gesät, in die die pulvrigen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Verbindungen in Konzentrationen von 5, 25 und 125 ppm eingearbeitet waren. Nach einem Monat Gewächshauskultur wurde die prozentuale Wuchshemmung und der Verzweigungsgrad der Pflanzen festgestellt. Aus der Tabelle sind die Ergebnisse des Versuchs zu entnehmen. Hierin bedeuten

- 0 = keine Förderung der Verzweigung
- + = schwache Förderung der Verzweigung
- +++ = sehr intensive Förderung der Verzweigung

Die Befunde zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine intensiv wuchshemmende und verzweigungsfördernde Wirkung entfalten.

Darüberhinaus war bei den Pflanzen je nach Aufwandmenge der Blütenansatz deutlich erhöht.

- 25 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkämen Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-382, Bankleitzahl 100 202 00

5 <u>Tabelle</u>

	Erfindungsgemäße Verbindungen	Konzentration (ppm)	Wuchshemmung %	Verzwegung
10	1-0-(2,6-Dichlor-			
	benzyl)-glycerin	5	7 8	+++
	•	25	83	+++
		125	87	+++
	1-0-(2,4-Dichlor- benzyl)-glycerin			
15	benzyl)-glycerin	5	32	•
		25	27	+
		125	74	+++
	1-0-(2-Methylbenzyl)_		
20	glycerin	5	0	0
		25	19	0
		125	23	+
•				er er jenne ene
	2-0-(2,6-Dichlor-			4
25	2-0-(2,6-Dichlor- benzyl-glycerin	5	78	+++
		25	82	+++
		125	82	+++
				Same a page species
	2-0-(2-Chlorbenzyl)-	•	The same and the same a	
30	glycerin	5	0	0
		25	Ο.	. 0
		125	13	+
			1	_

35

- 26

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Olsconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-382, Bankleitzahl 100 202 00

THE PROPERTY OF THE PROPERTY O

